

⑤

Int. Cl. 2:

**C 25 D 3/38**

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 10 705 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift**

**26 10 705**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 10 705.1-45

⑬

Anmeldetag:

13. 3. 76

⑭

Offenlegungstag:

22. 9. 77

⑮

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

⑥A

Bezeichnung:

Saure galvanische Kupferbäder

⑥I

Zusatz zu:

P 11 46 322.2

⑦I

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

⑦Z

Erfinder:

Michael, Gregor, Dipl.-Ing., 4010 Hilden;  
Willmund, Wolf-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf

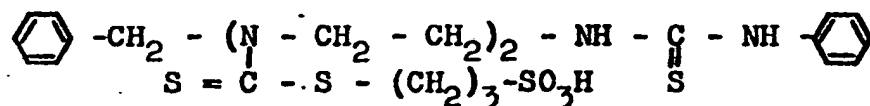
Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**26 10 705 A 1**

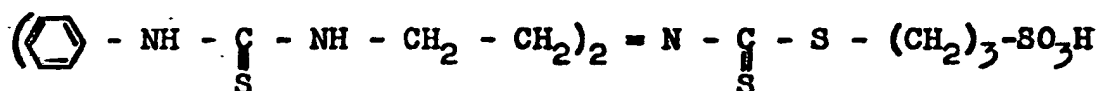
7

P a t e n t a n s p r ü c h e

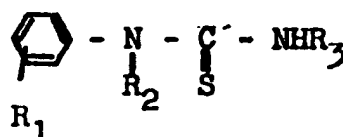
1. Saure galvanische Kupferbäder üblicher Zusammensetzung mit einem Gehalt an organischen Sulfonsäuren oder deren wasserlösliche Salze, die im Molekül wenigstens einen Thioharnstoffrest und wenigstens einen Dithiocarbaminsäurerest besitzen sowie nichtionogene Netzmittel nach DBP 1 146 322, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Sulfonsäure eine Verbindung der Formel I



oder II



in Mengen von 2 bis 20 mg/l und weiterhin einen Zusatz von 1 bis 20 mg/l von Thioharnstoffderivaten der Formel III



wobei  $\text{R}_1 = \text{H}, -\text{OH}, -\text{NO}_2$ ;  $\text{R}_2 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$  oder Phenylrest bedeuten, enthalten.

2. Saure galvanische Kupferbäder gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionogenes Netzmittel Umsetzungsprodukte von 5 bis 20 Mol Propylenoxid mit Polyalkoholen oder Alkanolaminen mit mindestens 3 Hydroxylgruppen im Molekül, die einen Trübungspunkt über  $55^\circ \text{C}$  aufweisen, enthalten.

2

2610705

Belegexemplar

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5299

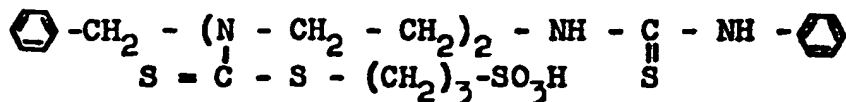
"Saure galvanische Kupferbäder"

Zusatz zum Patent 1 146 322 (DD 128)

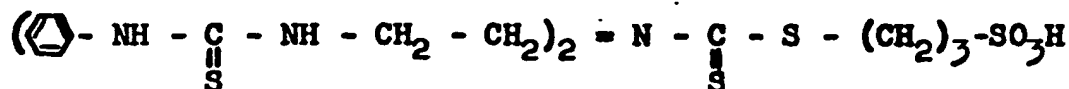
Aus der deutschen Patentschrift 1 146 322 sind saure galvanische Kupferbäder üblicher Zusammensetzung mit einem Gehalt an organischen Sulfonsäuren oder deren wasserlöslichen Salzen, die im Molekül wenigstens einen Thioharnstoffrest und wenigstens einen Dithiocarbaminsäurerest besitzen sowie nichtionogene Netzmittel enthalten, bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Verbesserung der sauren galvanischen Kupferbäder gemäß DBP 1 146 322, die den Vorteil haben, daß die Ansatzkonzentrationen erheblich verringert werden können und die sonstigen Badeigenschaften noch weiter verbessert werden.

Die verbesserten sauren galvanischen Kupferbäder gemäß DBP 1 146 322 sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Sulfonsäuren eine Verbindung der Formel I



oder II



in Mengen von 2 bis 20 mg/l sowie einen weiteren Zusatz von 1 bis 20 mg/l an Thioharnstoffderivaten der Formel III



3 2610705

wobei  $R_1 = H, -OH, -NO_2$ ;  $R_2 = H, -CH_3, -C_2H_5$ ;  $R_3 = H, -CH_3, -C_2H_5$  oder Phenylrest bedeuten, enthalten.

Die Herstellung der verwendeten Sulfonsäuren bzw. Sulfonate und Thioharnstoffderivate erfolgt nach bekannten Methoden. Die genannten Sulfonsäuren der Formel I und II werden entweder in Form ihrer Säuren oder wasserlöslichen Salze vorzugsweise in Mengen von 3 bis 10 mg/l als Zusatz zu den galvanischen Kupferbädern üblicher Zusammensetzung verwendet. Der Zusatz an den Thioharnstoffderivaten der vorgenannten Formel III, wobei vorzugsweise N-Methyl-N-Phenylthioharnstoff eingesetzt wird, beträgt vorzugsweise 2 bis 6 mg/l. Dies stellt einen außerordentlich geringen Zusatz insgesamt dar, wenn man berücksichtigt, daß nach dem DBP 1 146 322 vorzugsweise 100 bis 500 mg Sulfonsäure in 1 l Badflüssigkeit enthalten sind.

Eine vorzugsweise Ausführungsform der neuen, sauren galvanischen Kupferbäder mit den oben genannten Zusätzen besteht darin, daß sie als nichtionogenes Netzmittel Umsetzungsprodukte von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Mol Propylenoxid mit Polyalkoholen oder Alkanolaminen, mit mindestens 3 Hydroxylgruppen im Molekül, die einen Trübungspunkt über  $55^{\circ}$  aufweisen, enthalten. Die Menge an den genannten Netzmitteln beträgt im allgemeinen 0,5 bis 5 g/l. Für die oben genannten Zwecke geeignete Netzmittel sind beispielsweise

Polyglycerin + 10 Mol Propylenoxid  
Polyglycerin + 5 Mol Äthylenoxid  
sowie 10 Mol Propylenoxid  
Dipentaerythrit + 15 Mol Propylenoxid  
Glycerin + 15 Mol Propylenoxid  
Glycerin + 10 Mol Äthylenoxid  
sowie 10 Mol Propylenoxid  
Triäthanolamin + 10 Mol Propylenoxid

2610705

Da der Trübungspunkt hauptsächlich von der Konstitution des Netzmittels und seiner Konzentration und weniger von der Badzusammensetzung abhängt, wird er dahingehend definiert, daß unter den Badbedingungen bei einer Badtemperatur unterhalb von 55° C keine Ausfällungen des Netzmittels erfolgen.

Die auf die beschriebene Weise hergestellten sauren Kupferglanzbäder ergeben auch im Dauerbetrieb bei 50° C einwandfrei glänzende und eingeebnete Kupferniederschläge. Neben der breiten Temperaturtoleranz zeichnet sich die neue Badzusammensetzung durch eine sehr geringe Ansatzkonzentration des Glänzers und Einebners sowie durch ihren geringen Verbrauch aus. Die angewendeten organischen Zusätze liefern keine störenden Abbauprodukte, so daß eine für übliche saure Glanzelektrolyte notwendige Aktivkohlereinigung entfällt. Der Verbrauch an Zusätzen steigt nicht im Laufe der Alterung des Bades an. Die Eigenschaften des Elektrolyten bleiben konstant. Das saure Kupferbad kann ferner mit oder ohne Luftbewegung betrieben werden, was sonst nur bei Verwendung verschiedener Tenside möglich ist.

5 2610705

### Beispiel 1

Zu einem sauren Verkupferungsbad enthaltend

210 g/l Kupfersulfat krist.  
90 g/l konz. Schwefelsäure  
100 mg/l  $\text{Cl}^-$   
1 g/l Anlagerungsprodukt von 15 Mol  
Propylenoxid an Dipentaerytrit

werden 6 mg/l der Verbindung der Formel I sowie 2 mg/l  
Phenylthioharnstoff hinzugefügt.

Man erreicht in diesem Elektrolyten glänzende, glatte  
Kupferüberzüge auch im Stromdichtebereich von 1 bis 8 A/dm<sup>2</sup>  
und Temperaturen bis 45° C. Das Einebnungsvermögen betrug  
bei Anfangsrauhtiefe von ca. 0,8 um und einer ca. 22 um dicken  
Kupferauflage etwa 60 %.

### Beispiel 2

Zu einem sauren Verkupferungsbad enthaltend

220 g/l Kupfersulfat krist.  
80 g/l konz. Schwefelsäure  
80 mg/l  $\text{Cl}^-$   
1,5 g/l Anlagerungsprodukt von 5 Mol Äthylen-  
und 10 Mol Propylenoxid an Glycerin

werden 4 mg/l der Verbindung der Formel II in Form des Natrium-  
salzes sowie 2 mg/l N-Methyl-N-Phenyl-thioharnstoff hinzugefügt.

Diese Zusammensetzung ergibt bei Stromdichten von 1 bis 8 A/dm<sup>2</sup>  
und Temperaturen bis 50° C ebenfalls glatte, glänzende Kupfer-  
überzüge mit 85 % Einebnung bei Anfangsrauhtiefe von 0,8 um  
und 25 um Kupferauflage.

6

2610705

6

Der Verbrauch an Zusätzen steigt nicht im Laufe der Alterung des Bades an. Die für übliche saure Glanzelektrolyte Aktivkohlenreinigung entfällt.